

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

A 61 B 17/18

⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 61 F 1/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 10 129 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 10 129

⑫

Aktenzeichen:

P 28 10 129.3

⑬

Anmeldetag:

9. 3. 78

⑭

Offenlegungstag:

28. 9. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

16. 3. 77 Frankreich 7707855

⑤④

Bezeichnung:

Implantierbarer Metallstift

⑦①

Anmelder:

Ceraver S.A. Paris

⑦④

Vertreter:

Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

Erfinder:

Blanquaert, Daniel, Paris

DE 28 10 129 A 1

[9. März 1973

2810129

C E R A V E R S.A.
12, rue de la Baume
75008 PARIS, Frankreich

IMPLANTIERBARER METALLSTIFT

PATENTANSPRÜCHE

- 1 - Implantierbarer Metallstift aus Titan oder einer Titanlegierung zur klebstofflosen Befestigung in einem langen Knochen, für eine Gelenkprothese oder Knochenreparatur, mit Schutzschicht gegen Langzeitkorrosion aus Titanoxyd sowie mit zusätzlicher äußerer Schutzschicht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die zusätzliche äußere Schutzschicht ein Glas enthält, das mit dem Gewebe biologisch verträglich ist und das Nachwachsen von Knochengewebe begünstigt.
- 2 - Metallstift nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß es sich bei dem Titanoxyd um Anatas handelt.
- 3 - Metallstift nach den Ansprüchen 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Titanoxyd durch anodische Oxydation des Titankerns in einem Phosphorsäurebad erhalten wird.
- 4 - Metallstift nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß dem Phosphorsäurebad Borsäure zugesetzt ist.

- 5 - Stift nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Stärke der Titanoxydschicht zwischen etwa 500 und 4000 Angström liegt, vorzugsweise zwischen 3000 und 3500 Angström.
- 6 - Stift nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Glas etwa 2 bis 12% Mol Phosphorsäureanhydrid enthält.
- 7 - Stift nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Glas einen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, der in etwa gleich dem des Titan bzw. der Titanlegierung ist.
- 8 - Stift nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die zusätzliche äußere Schutzschicht neben dem Glas Aluminiumoxyd enthält.
- 9 - Stift nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß er von einem metallischen Flechtwerk umgeben ist, dessen Maschenweite mindestens etwa 0,3 mm beträgt und das seinerseits mit einer Titanoxydschicht und einer Außenschicht versehen ist, die ein mit dem lebenden Gewebe biologisch verträgliches Glas enthält.
- 10 - Stift nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das metallische Flechtwerk durch Elektronenbombardierung dünner in Längsrichtung verlaufender Streifen aus Titan oder Titanlegierung auf dem Stift befestigt ist, die außerhalb des Flechtwerks angeordnet sind.

IMPLANTIERBARER METALLSTIFT

Die Erfindung bezieht sich auf einen implantierbaren Metallstift aus Titan oder eine Titanlegierung zur klebstofflosen Befestigung in einem langen Knochen, für eine Gelenkprothese oder für eine Knochenreparatur, mit Schutzschicht gegen Langzeitkorrosion aus Titanoxyd sowie mit zusätzlicher äußerer Schutzschicht.

Zur Reparatur von Knochen sind Stifte aus Titan oder einer Titanlegierung bekannt, die gegenüber der Korrosionswirkung der Körperflüssigkeiten widerstandsfähig sind. Jedoch ist die Befestigung dieser Stifte ohne ein Klebemittel in den lebenden Geweben nicht gut, so daß sich auf der Oberfläche des Reparaturteils anstelle des gewünschten Knochengewebes nur ein faseriges Bindegewebe bildet, das nur eine schwache Befestigung des Stifts im umgebenden Gewebe gewährleistet. Daher besteht das Risiko, daß sich der Stift aus dem umgebenden Gewebe löst, wenn hohe mechanische Kräfte auf ihn einwirken, wie dies vor allen Dingen bei Oberschenkelhalsknochen der Hüftgelenkprothesen der Fall ist. Relativbewegungen zwischen dem Stift und dem umgebenden Gewebe werden, selbst wenn sie anfänglich minimal sind, immer mehr verstärkt und führen im Endeffekt zum völligen Ausfall der Gelenkprothese oder des Knochenstifts, so daß der Stift durch einen mit einem organischen Klebemittel eingeklebten Stift trotz der für den Kleber bekannten Nachteile (Gefahr einer gewissen Toxizität, Nekrose des umgebenden Gewebes aufgrund der Polymerisationshitze des Klebemittels) ersetzt werden muß.

Es ist auch bekannt, einen zur klebstofflosen Einpflanzung in einen Gelenkknochen, vor allem für den Oberschenkelhals einer Hüftgelenkprothese, vorgesehenen Stahl- oder Stellite mit einer Beschichtung aus einem biologisch mit dem Gewebe vereinbaren Glas zu versehen. Die Befestigung des Stifts im Gewebe leidet jedoch darunter, daß der Ausdehnungskoeffizient von Glas sich erheblich vom Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Stellite unterscheidet, was die Sterilisation der Prothese erschwert; ferner ist die Haftung des Glases auf dem metallischen Trägermaterial unzureichend, so daß sich das Glas bei mechanischen Beanspruchungen in vivo lösen kann. Außerdem ist es nicht ausgeschlossen, daß Metallionen (Kobalt, Chrom, Nickel) aus dem Stahl oder dem Stellite durch die Glasschicht bis in das lebende Gewebe gelangen und auf das Nachwachsen des Knochengewebes eine nachteilige Wirkung ausüben, die einen erneuten chirurgischen Eingriff und die Entfernung der Prothese erforderlich macht.

Auch wurde in der FR-OS 2 318 617 vorgeschlagen, ein Implantat für Knochen, das ein beispielsweise aus Titan bestehendes Metallsubstrat enthält, mit einer porösen Keramikschicht zu versehen, bei der es sich um Titanoxyd handelt, die eventuell mit einer Porzellanaußenbeschichtung aus Aluminiumoxyd oder anderen Oxyden bedeckt wird. Jedoch bot die durch Wärmezerstörung erhaltene poröse Keramikschicht nur eine unzureichende Korrosionsfestigkeit, und die Außenschicht führte nur zur Verstopfung der Poren der Keramikschicht, ohne eine aktive Rolle beim Nachwachsen der Knochenzellen zu spielen.

Durch die Erfindung sollen diese Nachteile behoben werden, und ein Befestigungsstift geschaffen werden, der mit dem Gewebe,

in das er implantiert werden soll, vollkommen verträglich ist und im Kontakt mit den Knochenzellen deren Nachwachsen fördert, und zwar sowohl durch die Art der mit dem Gewebe in direktem Kontakt stehende Schicht als auch aufgrund ihrer vollkommenen Undurchlässigkeit für aus seinem Kern stammende wandernde Ionen.

Der erfindungsgemäße Metallstift ist dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche äußere Schutzschicht ein mit dem lebenden Gewebe biologisch verträgliches Glas enthält, das das Knochenwachstum fördert. Bezüglich von Merkmalen bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung wird auf die Unteransprüche verwiesen.

Der Kern des Stifts wird aus einer Titanlegierung gefertigt, die 6% Aluminium und 4% Vanadium enthält und deren ausgezeichnete mechanischen Eigenschaften, vor allem eine Ermüdungsfestigkeit von etwa $64 \cdot 10^8$ Zyklen, bekannt sind. Dieser Kern wird mit einer Titanoxydschicht der Kristallvariante Anatas durch Anodenoxydation bei Umgebungstemperatur in einem Phosphorsäurebad in Normallösung versehen, wobei diesem Phosphorsäurebad Borsäure zugesetzt werden kann. Die Anodenoxydation erfolgt beispielsweise unter einer Spannung von 20 bis 200 Volt bis zur Erzielung einer Anatasoberflächenschicht von 500 bis 4000 Å Stärke, vorzugsweise von 300 bis 3500 Å Stärke. Das Anatas bietet den Vorteil, einen Ausdehnungskoeffizienten von $8,2 \cdot 10^{-6}$ zu besitzen, der in etwa gleich dem der Titanlegierung mit 6% Aluminium und 4% Vanadiumgehalt ist ($8,6 \cdot 10^{-6}$). Die Verwendung von Phosphorsäure als Oxydationsbad bietet den Vorteil, in die Oberflächenschicht der Beschichtung nur Phosphorionen einzuführen, deren eventuelle Wanderung zur Oberfläche der Prothese hin durch die Schicht aus biologisch verträglichem Glas das Nachwachsen von Knochenzellen

nur begünstigen kann, während durch ein häufig zur Anodenoxydation verwendetes Schwefelsäurebad Sulphationen ergeben würde, deren Wirkung schädlich sein könnte. Außerdem wurde festgestellt, daß die Anatasschicht keine Vanadiumionen an die Prothesenoberfläche wandern läßt, deren Wirkung ebenfalls auf das Nachwachsen des Knochengewebes nachteilig sein könnte.

Jedoch kommen auch andere Methoden zur Herstellung der Titanoxydbeschichtung in Frage, beispielsweise kontrollierte Oxydation unter Wärmeeinwirkung. Das gebildete Titanoxyd kann entweder Anatas oder Rutil sein, wobei jedoch der Ausdehnungskoeffizient des Rutils sich stärker von dem der genannten Titanlegierung unterscheidet.

Anschließend stellt man auf der mit ihrer Titanoxydschicht versehenen Prothese eine Schicht aus einem mit dem Gewebe biologisch verträglichen Glas her, das nachfolgend als Bioglas bezeichnet werden wird; das einfachste Verfahren bestünde beispielsweise darin, die Prothese in ein Bad aus schmelzflüssigem Bioglas zu tauchen. Beispielsweise wird die Prothese mit einem Glas beschichtet, das eine der nachstehenden molaren Zusammensetzungen aufweist :

	Bioglas No 1	Bioglas No 2	Bioglas No 3	Bioglas No 4
Si O ₂	50	50	45	35
B ₂ O ₃	15	15	10	
Ca O	15	10	10	30
K ₂ O + Na ₂ O	15	20	20	25
P ₂ O ₅	5	5	5	10
Ca F ₂			10	

Das Bioglas kann auch eine bestimmte Menge Magnesiumoxyd MgO enthalten. Es ist wünschenswert, daß sein Ausdehnungskoeffizient relativ nahe an den des Stiftkerns und an den seiner Titanoxydbeschichtung heranreicht.

Das Bioglas kann eine Zumischung aus reinem Aluminiumoxyd in verschiedenen Anteilen erhalten. Hierzu wird das Glas gemahlen und mit Aluminiumoxydpulver vor der Beschichtung der Prothese durch Kathodenzerstäubung gemischt. Folgende gewichtsmäßigen Anteile haben zufriedenstellende Ergebnisse erbracht :

Bioglas No 1, 2, 3 oder 4	reines Aluminiumoxyd
wie oben	

15	65
25	75
35	65

Die Beschichtung wird so durchgeführt, daß sich eine zwischen einigen Zehnteln und etwa einem Millimeter starke Schicht aus biologisch verträglichem Glas bzw. aus biologisch verträglicher Glas-Aluminiumoxyd-Mischung ergibt. Zwischen der Titanoxydschicht und der Bioglassschicht entsteht eine späteren mechanischen Beanspruchungen ausgezeichnet gut widerstehende Haftung aufgrund von physikalisch-chemischen Reaktionen zwischen dem Titanoxyd und den mineralischen Oxyden des Glases.

Tierversuche haben gezeigt, daß sich auf der Außenfläche des Bioglases ein siliziumoxydreicher Film ausbildet, dessen äußerste Schicht wiederum reich an Kalziumphosphat ist. Die sich bildenden Knochenzellen dringen in die Kalziumphosphatschicht ein, wobei gleichzeitig der Kalziumphosphatgehalt (Hydroxyapatit) der Knochenzellen enthaltenden organischen Schicht zunimmt. Es ergibt sich somit eine ausgezeichnete Haftung zwischen der Bioglassschicht und dem sich neu bildenden Knochengewebe.

Zur weiteren Begünstigung der raschen Bildung von Knochenzellen über eine beträchtliche Stärke und ihre Haftung am Metall-

stift kann letzterer von einem metallischen Geflecht aus Titan oder Titanlegierung umgeben werden, wie bereits in der DT-OS 2 639 204 beschrieben wurde. Die Befestigung des Metallgeflechts auf einem Stift kann direkt durch Aufschweißen der ersten Schicht des Kerns auf die Rippen des Stifts und nachfolgenden Rollennahtschweißen jeder der übereinanderliegenden Schichten auf die jeweils vorhergehende Schicht erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Befestigung jedoch dadurch, daß dünne längliche Titanbänder auf den Stift außen um das Metallgeflecht gelegt und dann einer Elektronenbeschießung unterzogen werden.

Der mit dem Metallgeflecht umgebene Stift wird dann durch Anodenoxydation mit der Titanoxydschicht versehen, bevor mit einem geeigneten Mittel, beispielsweise durch Tauchen, die biologisch verträgliche Glasschicht aufgebracht wird.

Selbstverständlich können im Rahmen der Erfindung gewisse Änderungen vorgenommen werden. Beispielsweise kann der hier beschriebene Kern des Stifts aus Titanlegierung durch einen Kern aus reinem Titan oder einer anderen Titanlegierung ersetzt werden. Die Titanoxydbeschichtung kann auch wie bereits oben angegeben mit kristallinem Rutil vorgenommen werden. Das Bioglas kann andere Bestandteile enthalten, die keine für das Nachwachsen des Knochengewebes nachteilige Ionen erzeugen.

Wenn auch die wichtigste Anwendung der Erfindung Oberschenkelhalsknochen von Hüftgelenkprothesen betrifft, kann sie doch auch für Stifte verwendet werden, die in einen Knochen implantiert werden sollen und mit einem Gelenk verbunden sind, beispielsweise ein in den Oberschenkel oder das Schienenbein eingepflanzter Stift für eine Kniegelenkprothese, oder auch in die entsprechenden Schultergelenkknochen eingesetzt werden oder als Knochenreparaturmaterial verwendet werden.